

Halon 소화약제의 독성에 관한 고찰

李 炯 燮 / 인증업무실

1. Halon 소화약제

“Halon”이라 함은 하로겐화물(Halogenated hydrocarbon)의 준말로써, 메탄(CH₄), 에탄(C₂H₆) 등의 탄화수소의 수소(H) 일부 또는 전부를 염소(Cl), 브롬(Br), 불소(F), 요오드(I)등의 하로겐(Halogen) 원소로 치환된 화합물을 말하며 소화약제로 쓰이는 Halon의 물성치는 [표 1]과 같다.

Halon의 일반 성질은 분자량이 커지면 커질수록 융점, 비점은 상승하고, 밀도도 커지는 것이 보통이다. 소화약제로 사용되는 것은 증발성 액체가 많으며, 큰 분자량을 갖지 않는다. 화학적으로 C-F 결합은 아주 강력하여 안정성이 높고, 저독성이며, Br, I의 결합체보다 소화효과도 좋아 불소치환체가 소화약제로 가장 많이 사용되고 있다.

[표1] Halon 소화약제의 물성치

區 分	단 위	104	1011	2402	1301	1211
化 學 式		CCl ₄	CH ₂ BrCl	C ₂ F ₄ Br ₂	CF ₃ Br	CF ₂ ClBr
分 子 量		153.84	129.40	259.85	148.91	165.4
沸 点	(1atm) °C	76.75	4.5	47.26	-57.75	-4
凝 固 点	°C	-22.75	-93.6	-110.5	-168.	-160.5
臨 界 溫 度	°C	283.1	191.9	214.5	67.	153.8
臨 界 壓 力	(atm)	45.6	-	34.4	39.1	38.7
臨 界 密 度	(g/cc)	0.558	0.610	0.790	0.745	0.713
液 密 度	(25°C) (g/cc)	0.589	1.732	2.163	1.538	1.83
가 스 密 度	(1atm, 沸点) g/l				8.71	6.9
	(1atm, 25°C) g/l				6.09	
가 스 比 容 積	(1atm, 沸点) l/kg				115.	
	(1atm, 25°C) l/kg				164.	
蒸 發 潛 熱	(沸点) cal/g				28.4	
	(25°C) cal/g				19.06	32.0
粘 度	液 -(25°C) (centipoise)		0.32		0.16	0.34
	가스-(1atm) (centipoise)				0.016	0.013
熱 安 定 性 上 限	°C				550	500
가 스 壓 力	kg/cm ²				14.5	2.5

Halon 소화약제에 대하여 요약하여 보면, Halon 104 (CCl₄)는 가장 먼저 사용된 소화약제로서, 공기보다 수배 (5배 이상) 무겁기 때문에 화염의 주위에 공기의 공급을 차단하여, 소화효과를 지닌다. 그러나 Halon 104 자체가 독성을 가지고 있으며, 열분해될 때 독성이 강한 포스겐 (COCl₂)를 발생하여 현재는 사용을 금지하고 있다.

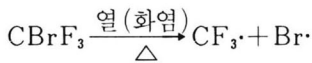
Halon 1011 (CH₂BrCl)는 소화효과가 CCl₄ 보다 (1:1.2) 좋아 2차세계대전 중에 영국의 항공기 화재용으로 사용되었다. 그러나 화학적으로 안정성이 낮고, 분해성이 강해 빛과 수분에 약하여 저장이 어려워 현재 사용이 중지되었다.

Halon 2402 (C₂Br₂F₄) 불소가 포함된 소화약제로서 유일한 에탄 (C₂H₆) 유도체이며, 독성이 비교적 적은 편이며, 분해성이 적고, 화학적 안정성이 있는 액체로서, 현재 옥외탱크 저장소 등 옥외의 유류화재에 사용되고 있다.

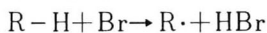
Halon 1211 (CBrClF₂)는 Halon 소화약제중 안정성이 가장 높고 독성이 적은 편이며, 소화효과도 좋은 것으로 나타났으며, A급, B급, C급 화재에 작용한다. 취소를 포함한 염소화 불소화합물은 통상 프롬 (fluoro)이라 칭하여 냉매로도 사용되고 있다.

Halon 1301 (CBrF₃)는 상온에서 기체이지만 액화가스로 하여 고압가스용기에 충전하여 사용되며 소화기구는 부촉매인 화학소화 효과에 의해서 연속적인 연소반응이 차단되거나, 방해 또는 억제되며, 부촉매 효과를 나타내는 화학반응기구를 다음과 같이 표현할 수 있다.

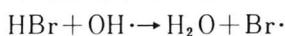
첫째, Br가 소화효과를 나타내는 경우는 열에 의해서 Br의 자유반응기 (free radical) Br·로 유리된다.



위 반응에서 발생된 활성화된 Br·은 가연물질 (R-H)과 반응하여 HBr가 된다.



위 반응에서 발생된 HBr는 활성화된 수산기 (O-H·)와 반응하여 수증기를 생성한 후 Br·가 된다.



활성화된 Br의 자유반응기 Br·는 가연물질의 활성화된 H·, OH· 및 산소와 반응하여 H₂O와 HBr를 생성한다.

둘째, Br 및 F가 소화효과를 나타내는 경우는 열에 의하여 열분해되어 가연물질의 활성화된 H·, OH· 및 O₂와 반응하여 H₂O, HBr, HF, Br₂와 미량의 COBr, COF₂를 발생하며, 연소의 연쇄반응을 방해 또는 억제한다.

각 소화약제의 소화성능을 비교를 실험한 결과 [표 2]와 같다.

[표 2] 약제별 소화성능 비교 (NFPA 실험에 의한)

약 제 명	화 학 식	소화능력
Halon 1301	CBrF ₃	100
Halon 1202	CBr ₂ F ₂	67
Halon 1211	CBrClF ₂	46
Halon 1011	CH ₂ ClBr	45
Halon 104	CCl ₄	34
이산화탄소	CO ₂	33

2. Halon 소화약제의 독성

가. 소화약제 자체의 독성

Halon 소화약제의 독성을 동물과 인간에 대하여 여러 방면으로 연구한 결과 이에 대한 안전한 사용방법이 토출되었다.

1950년대 미국 육군화학센터 (ACC : Army Chemical Center)는 흰쥐를 이용한 15분간 노출시 치사농도 (ALC : Approximate Lethal Concentration)를 측정된 결과 [표 3]과 같이 Halon 1301, Halon 1211 및 Halon 2402의 ALC는 83

[표 3] 독성의 비교 (ALC : 쥐의 반수가 15분에서 사망하는 허용농도 (단위 : ppm))

종별	항목	화 학 식	순 성 분	800 °C 분해가스
	이산화탄소	CO ₂	656,000	690,000
	하 론 1301	CBrF ₃	834,000	14,000
	하 론 1211	CBrClF ₂	326,000	8,000
	하 론 1011	CH ₂ BrCl	64,000	4,200
	하 론 2402	C ₂ Br ₂ F ₄	132,000	1,700
	사염화탄소	CCl ₄	29,000	300

V%, 32V% 및 13V% 등으로 나타났으며, 1960년대에는 Du Pont은 농도에 따른 인체에 미치는 영향을 시험한 결과 [표 4], [표 5]와 같이 나타나, NFPA는 Halon 1301의 소화설비 설계할 때 허용농도는 10V% 이하, Halon 1211는 4~5V% 이하, Halon 2402는 옥외저장소 등 옥외에서만 사용토록 권고하였다. 1970년대 이후에는 임신한 흰쥐를 이용하여 유전인자(DNA) 변경(Ames Test) 의한

[표 4] Halon 농도의 인체에 미치는 영향

Halon 1301	Halon 1211	폭로 시간	영 향
7V%이하	2~3V%	3분	가벼운 지각 이상, 현기증
7~9V%	3~4V%	3분	불쾌한 현기증, 맥박수 증가, 심전도는 변화없음
10V%	-	1분	가벼운 현기증과 지각 이상, 심전도는 연이어 혈압이 내려간다. 연이어 계속 폭로에 견딜 수 있음을 느낀다. 변화없음.
12~15V%	5V%	1분	심한 현기증과 지각 이상, 심전도 파고가 낮아진다. 1분이상은 폭로에 견딜수 없다. 폭로 중지 후 1~5분 동안에 회복된다.

[표 5] Halon 농도별 인체의 마비를 일으키는 시간(분)

농도 (P.P.M)	Halon 1301	Halon 1211
122,000	-	8
200,000	-	3
320,000	15	1
500,000	11	
610,000	5	
700,000	2	

돌연변이현상 및 기형현상을 연구하고 있다. Halon 1301의 경우, 40V%까지는 돌연변이 현상이 나타나지 않았으며, 5V%에서는 기형 흰쥐가 태어나지 않았다.

나. 열분해 생성물의 독성

Halon 1301 및 Halon 1211 자체가 저독성 일지라도 화염에 노출 또는 500°C 이상의 열에 노출되면, 열분해하여, Halon 1301은 HF, HBr, Br₂ 및

미량의 COF₂, COBr 등이 발생하고, Halon 1211는 HCl, HF, HBr, Cl₂, Br₂ 및 미량의 COF₂, COCl₂, COBr₂ 등이 발생한다. 이들 생성물은 [표 6]과 같이 독성이 강한 물질임을 알 수 있으며, 열분해 전후의 ALC가 [표 3]과 같이 현격한 차이를 보임을 알 수 있다. Halon 1301를 사용하여 체적이 238m²인 실에서 23m²의 화재표면을 갖는 가솔린 소화시험에서 0.5초 동안에 생성되는 HF의

[표 6] Halon 열분해 생성물의 독성

화합 물	ALC (15분노출) [ppm]	위험농도 [ppm]
HBr	4750	-
HCl	4750	1000~2000
HF	2500	50~250
Br ₂	550	50
Cl ₂	350	50
F ₂	375	
COBr ₂	100~150	
COCl ₂	100~150	
COF ₂	1500	

농도는 12ppm, 10초 동안에 생성되는 농도는 250ppm으로 측정되었다.

Halon 1211를 사용하여 체적이 71m³인 실에서 2.3m²의 화재표면을 갖는 가솔린 소화시험에서 1초 동안에 생성되는 HF의 농도는 0.5ppm, HCl+HB₂의 농도는 2ppm, HCl+HBr의 농도는 50ppm으로 측정되었다. 위의 시험결과로서, 방사후 10초내에 위험농도에 다다름을 알 수 있으며, 소화를 빠르게 하면 할수록 인체에 해를 덜 주는 것으로 나타났다.

3. 불소화합물의 사용규제

1987년 캐나다 몬트리올에서 개최된 UN 환경기구는 불소를 포함한 화합물(CFC : Chloro-fluorocarbon)이 오존층^(*)을 파괴하여 상층 대기권의 오존(O₃)이 감소하고 있어 대기권 변화로 인한 기후의 변화, 자외선 흡수량 감소로 인한 피부의 노출시 피부

* (주) : 오존층(Ozone layer) : 대기중에 오존량이 비교적 많은 영역으로 두께가 약 20km 이고, 최대 밀도는 25km 정도이다. 오존전량은 0°C, 1atm에서 약 2mm의 두께에 상당하며, 태양광의 자외선과 지표로부터의 적외선을 흡수하여 그 부분의 대기온도를 높게 유지케 한다.

암발생 등이 늘고 있어, 1993년까지 1986년을 기준으로 하여 불소화합물의 사용을 50% 줄이기로 결정하였다. Halon 1301은 Halon 1211에 비하여 10:3의 비율로 오존 파괴율(ODP : Ozone depleting potential)이 높은 것으로 밝혀져, 미국 NFPA, 영국 FRS 등 선진국의 화재연구기관에서는 Halon 1301의 소비량 증가를 억제하고, 이에 대체시킬 수 있는 소화약제 개발에 노력하고 있다. *

: How hazardous is Halon 1301?

2. NFPA Code 12A. : Halon 1301 Fire Extinguishing Systems.
3. NFPA Code 12B. : Halon 1211 Fire Extinguishing Systems.
4. 일본. 화재편람, 신판 II, page 986~992.
: 하로겐화물 소화약제.
5. Fire Protection Handbook. 16th Edition.
: Halogenated Agents and Systems.

〈 참고문헌 〉

1. Fire Prevention 209. | 1988 May, page 34~36,

● 미니정보

연소가스의 독성

화재로 인한 사망의 원인에 관한 통계는 정확하게 나와 있는 것이 없지만 뜨거운 가스나, 공기를 호흡하여 치명상을 입는 경우가 기타 원인에 의하여 치명상을 입는 경우보다 더 많다는 것은 일반적인 이야기이다. 대규모의 인명피해를 낸 화재를 검토해 보면 어느 경우에도 인명피해 원인이 주로 가열된 독성가스 혹은 산소가 부족한 공기를 들이마시게 되는데 있다. 주요 독성가스의 발생원, 작용 등은 다음표와 같다.

〈독성가스의 발생원 및 작용〉

독성 성분	발 생 원	작 용	10분 노출에서의 치사농도추정 (ppm)
CO	모든 연소성 물질	질식독에 의한 즉사	> 1,000
HCN	요소, 멜라민, 아나린, 이소시아네이트 등의 질소함유물, PAN, 폴리우레탄	질식독에 의한 즉사	350
NO ₂	셀룰로오즈, 니트레이트, 무기질소염이 포함된 화합물	호흡계에의 자극, 미립농도에 따라 사망, 또는 후유증	> 200
HCl	PVC 등의 염소함유 플라스틱	호흡계에의 자극	> 500
NH ₃	질소함유물, 나무, 실크, 아크릴, 페놀수지, 멜라민 수지	눈, 코에의 자극	> 1,000
기타 할로젠산 가스 (HF, HBr)	불소수지, 필름, 취소함유방염화재료	호흡계의 자극	HF~400 HBr>500
SO ₂ , H ₂ S	S 함유물, 모, 고무, 실리콘, 실란		> 500 (SO ₂)
아크롤레인 (CH ₂ -CHCHO)	석유제품, 유지, 면, 물, 종이	호흡계에의 강한 자극	10~30
포스겐 (COCl ₂)	PVC, 염소가 첨가된 용제	호흡계에의 강한 자극	